

56 ANSWER 8 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

\* Full-text

AN 117:261831 HCA  
TI Laser recording material using secondary harmonic generation and recording  
method  
IN Takeya, Yutaka  
PA Teijin Ltd., Japan  
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.  
CODEN: JKOKXAF  
DT Patent  
LA Japanese

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
-----	-----	-----	-----	-----
JP 04214387	A2	19920805	JP 1990-409867	19901212

PI JP 04214387  
OS MARPAT 117:261831  
AB Claimed are (1) recording medium having supported recording layer of  
thickness comprising a mixt. contg. colloidal super fine  
particle dispersion surface-treated by p-nitroaniline and a colloidal  
super fine particle dispersion surface-treated by  
Ar(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>n</sub>C≡C(CN)CO<sub>2</sub>H (Ar = C<sub>6</sub>-14 arom. group; X, Y = R<sub>1</sub>O, R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>N,  
R<sub>4</sub>S, nitrile, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>, OCOR<sub>6</sub>, CONR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>, NR<sub>9</sub>COR<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>; R<sub>1</sub>-11 = H, Cl-8  
hydrocarbyl), (2) recording method comprising irradiating from a heat  
source on the recording layer and forming solid soin. without symmetry  
center on the irradiated area, and (3) reading record by detection of  
secondary harmonic generation from the solid soin. area described in 2  
under beam irradn. Thus, an Au colloidal dispersion treated with  
p-nitroaniline and an Au colloidal dispersion treated with  
3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-cyanopropenoic acid were mixed and applied onto  
a glass support to give the title recording material, which was irradiated  
with an IR laser to form record.

(19) 日本国特許庁 J P

(22) 公開特許公報

(1) 特許出願公開番号

特開平4-214387

(43) 公開日 平成4年(1992)5月5日

(51) Int.C.I.	識別記号	序内整理番号	F:	技術表示箇所
E 41 M 5/26	Z 8916-2H			
G 03 C 1/72	Q 8195-5D			
G 11 B 7/00	A 7215-5D			
7/24	8305-2H	B 41 M 5/26	Y	審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平2-409867

(71) 出願人 000003001  
帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(22) 出願日 平成2年(1990)12月12日

(72) 発明者 竹谷 豊  
東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内

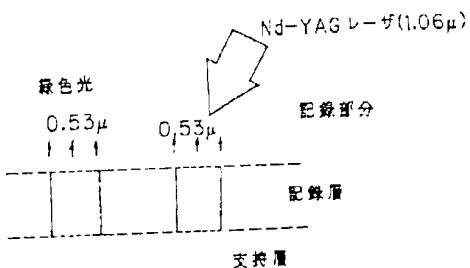
(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 記録媒体及び記録方法

(57) 【要約】

【目的】 従来の光記録材料が単一波長の強弱の判断による読み取りであることにより有していた問題点を、SHG発生を利用することにより、異波長光の判断を可能とし、精度を高める。

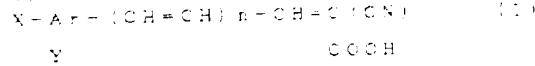
【構成】 単独では対称中心を有する結晶構造をとつてSHG活性を示さないが、互いに混合して固溶体を形成すると非対称となってSHG活性を示すようになるような2種以上の有機化合物を用い、それぞれの有機化合物を別個に超微粒子上にニーティングし、その超微粒子を基板上に塗布して10μm以下の記録層として形成した記録材料。書き込みは熱源照射、読み取りはSHGにより発生する1/2波長光による。



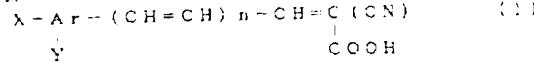
## \* [化1]

[特許請求の範囲]

【請求項1】 下記一般式(1)



[但し、Xは0、1または、2を表わす。Yは、炭素数3-14の芳香族基を表わす。X、Yは、R: -O-で表わされるエーテル基、R: R: N-で表わされるアミノ基、R: -S-で表わされるチオエーテル基、二トウリル基、ニトロ基、-COOR<sub>1</sub>、-OCOOR<sub>1</sub>で表わされるエスチル基、-CONR<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>: -NR<sub>2</sub>、COR<sub>1</sub>で表わされるアミド基、-R<sub>1</sub>-で表わされる炭化水素基(R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、同一、または、異なる炭素数1-8の炭化水素基、または、水素原子を表わす)から選ばれる官能基で、同じでも、異なっていてもよい。]で表わされるカルボン酸で表面処理された超微粒子のコロイド状分散体(1)と、p-ニトロアニリンで表面処理された超微粒子のニロイド状分散体(2)とを少くとも含有する。



[但し、Xは0、1または、2を表わす。Yは、炭素数3-14の芳香族基を表わす。X、Yは、R: -O-で表わされるエーテル基、R: R: N-で表わされるアミノ基、R: -S-で表わされるチオエーテル基、二トウリル基、ニトロ基、-COOR<sub>1</sub>、-OCOOR<sub>1</sub>で表わされるエスチル基、-CONR<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>: -NR<sub>2</sub>、COR<sub>1</sub>で表わされるアミド基、-R<sub>1</sub>-で表わされる炭化水素基(R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、同一、または、異なる炭素数1-8の炭化水素基、または、水素原子を表わす)から選ばれる官能基で、同じでも、異なっていてもよい。]で表わされるカルボン酸で表面処理された超微粒子のコロイド状分散体(1)と、p-ニトロアニリンで表面処理された超微粒子のコロイド状分散体(2)とを少くとも含有してなる混合超微粒子分散体が10μm以下の厚さの記録層として基板上に形成された記録媒体。

【請求項2】 ニロイド状分散体を構成する超微粒子の直径が1ミクロン以下であることを特徴とする請求項1の記録媒体。

【請求項3】 超微粒子の少くとも1種類が、金コロイドである請求項1又は2の記録媒体。

【請求項4】 コロイド状分散体が、銀コロイド、鉄コロイド、ポリマーラテックフ、カゼインであることを特徴とする請求項1の記録媒体。

【請求項5】 下記一般式(1)

【化2】

気記録、磁気の状態を光の偏光で検知する光磁気記録媒体の光学的変化を各種の方法で読み取る光記録等が存在する。本発明は、この内の光記録方法に関するものであり、さらに詳しくは、記録の形成方法に主として熱源を用い、媒体の底構造の変化から派生する非線形光学、特に第二高調波発生に関する光学的な変化を利用した新規な記録媒体、記録方法に関するものである。

【0003】一般に、光記録においては、ピットと呼ばれる基板平面上からの陥没形態、あるいは、パブルとよばれる熱膨張の形態形成等ができる平面構造の変化に起因する反射度の変化、あるいは、透過度の変化等光学的な変化を認識することで、情報の記録、及び読み取りを行うことが多い。しかしながら、この方法では、記録が形成された場所と、されてない場所との相対的な変化の割合は小さく、記録の読み取りにおける分解能が低いという欠点を有している。この欠点の理由の一つとして、読み取りの手段として認識される波長が記録部も非記録部も同一であり、単にその強度の変化を追跡しているものである点が挙げられる。

【0004】かかる観点から、読み取りの光源の波長が、全く異なるものであれば、このような理由で発生する誤差は、大きく低減される可能性があり、信頼性の向上と共に、読み取り波長が短くなることで、1記録当たりの分解能限界が増大することで、記録密度が向上することも期待される。

【0005】本発明者は、かかる観点から試験した結果、非線形高額の第二高調波発生の現象がかかる目的のために好適に用いられる可能性を見いだし、特に、第

二高調波発生を生起しない、対称中心のある材料を、通

【発明の詳細な説明】

【0001】

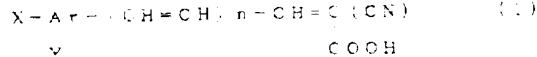
【産業上の利用分野】 本発明は、情報分野における新規な非線形光学現象を利用した記録用媒体、並びに記録方法に関するものである。

【0002】

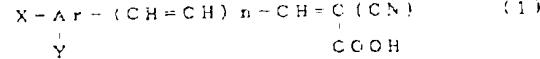
【従来の技術】 従来、各種の記録方法、媒体が検討されており、例えば、磁気の状態の変化を磁場で追跡する

宜組み合わせ、熱を用いることで、新規な対称中心のない、即ち、第二高調波を発生する状態に変化させることで、ここから発生する1/2の波長の方を読み取ることで、上に述べた、矢印を充張した新しい記録媒体、記録方法が可能になるといふ本発明に到達した。

【0006】本発明によれば、単独では対称中心を有する結晶構造をとつてSHG活性を示さないが、互いに混じして固溶体を形成すると非対称となってSHG活性を\*  
合して固溶体を形成すると非対称となってSHG活性を\*



【但し、nは0、1または、2を表わす。A $\ddagger$ は、炭素数5-14の芳香族基を表わす。X、Yは、R $_1$ -O-で表わされるエーテル基、R $_2$ -R $_3$ -N-で表わされるアミノ基、R $_4$ -S-で表わされるチオエーテル基、ニトリル基、ニトロ基、-COR $_5$ 、-OCOR $_6$ で表わされるエステル基、-CONR $_7$ 、-NR $_8$ 、COR $_9$ で表わされるアミド基、-R $_1$ で表わされる炭化水素基（R $_1$ ～R $_9$ は、同一、または、異なる炭素数1-8の炭化水素基、または、水素原子を表わす）から選ばれる官能基で、同じでも、異なっていてもよい。】で表わされるカルボン酸で表面処理された超微粒子のコロイド状分散体（1）と、p-ニトロアニリンで表面処理された超微粒子のコロイド状分散体（2）とを少くとも含有※



【但し、nは0、1または、2を表わす。A $\ddagger$ は、炭素数5-14の芳香族基を表わす。X、Yは、R $_1$ -O-で表わされるエーテル基、R $_2$ -R $_3$ -N-で表わされるアミノ基、R $_4$ -S-で表わされるチオエーテル基、ニトリル基、ニトロ基、-COR $_5$ 、-OCOR $_6$ で表わされるエステル基、-CONR $_7$ 、-NR $_8$ 、COR $_9$ で表わされるアミド基、-R $_1$ で表わされる炭化水素基（R $_1$ ～R $_9$ は、同一、または、異なる炭素数1-8の炭化水素基、または、水素原子を表わす）から選ばれる官能基で、同じでも、異なっていてもよい。】で表わされるカルボン酸であり、他の1種類が、p-ニトロアニリンであることを特徴とする。

【0010】奇妙なことに、これらのそれぞれの有機化合物単独では、対称中心を有する結晶構造をとり、非線形光学現象の一つである、射光の波長の半分の波長が発生する第二高調波発生（以下SHGと略す）を生起しないが、混合系を溶融混合することで、新しい非対称な構造を形成し、このためにSHGが活性となる。この現象は、全く新規な現象であり、通常は作製が困難なSHG発生材料を簡便に供給できるという新しい観点で、本発明者により別途出願されている。

【0011】一般式（1）において、A $\ddagger$ は、炭素数5-14の芳香族基を示す。このふうとしては、例えば、ビ

\*示すようにならぬようなら種々の有機化合物を用い、それそれの有機化合物を乳剤に超微粒子上にコーティングし、その超微粒子を基板上に塗布して（このままで）の記録層として形成した記録材が提供される。更に詳しくは本発明は、下記一般式（1）

【0007】

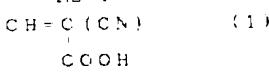
【化3】

※してなる混合超微粒子分散体が10μm以下の厚さの記録層として基板上に形成された記録媒体であり、かつ当該記録媒体の当該記録層に熱線を照射し、照射部分に対称中心のない固溶体を形成せしめることを特徴とする記録方法であり、かつ上記の記録方法により製造された記録化記録媒体に光線を照射し、当該固溶体を形成した部分から発生する第二高調波を検出することを特徴とする読み取り方法である。

20 【0008】本発明に述べる単独では対称中心を有する結晶構造を形成する有機化合物としては、少くともその1種類が下記一般式（1）

【0009】

【化4】



リジン、ベンゼン、ピフェニル、インデン、ナフタレン、ピフェニレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、ベンゾフラン、ベンゾチオフラン、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、キサンテンから誘導される基を挙げることができる。更中、ベンゼン、ナフタレンから誘導される基が好ましい。また一般式（1）において、X、Yは前記基を示すが、その具体例を挙げれば以下の通りである。

【0012】例えば、メトキシ基、エトキシ基、ローブロボキシ基、エーブロキシ基、フェニルキシ基で表わされるニーチル基、アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ（カーボロビル）アミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基等のアミノ基。

【0013】メチルチオ基、エチルチオ基、カーボロゴルチオ基、フェニルチオ基等で表わされるミチオニーチル基。

【0014】シアノ基、ニトロ基、A $\ddagger$ ：C:芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエスチル基、エチルエスチル基、エーブロビノニエチテル基、カーボロチルエスチル基、フェニルエスチル基、のような-C $\ddagger$ OR $_5$ で表わされるニスチル基、あるいは、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ベンゾイルオキ

シ基のようならての長さで表わされる二丁チル基。

【001-1】あるいは、メチル基、エチル基、ヨードヨウ基、ヨードチル基、ヨードエチル基、ヨードヒドロキシ基のような炭化水素基が挙げられる。好適例は以下の通りである。

【001-7】メキシ基、エトキシ基、ヒドロキシ基、  
アミノ基、フェニルキシ基で表わされるエーテル基、アミノ基、  
モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルア  
ミノ基、ジニチルアミノ基、ヘキチルアミノ基、ア  
ニリノ基で表わされるアミノ基、メチルチオ基、エチル  
チオ基、フェニルチオ基等で表わされるチオエーテル  
基、シアノ基、ニトロ基、

【0018】Ar: の芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエーテル基、エチルエステル基、フェニルエステル基のような $\text{C}_6\text{H}_5\text{COR}$ で表わされるエステル基、あるいは、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のような $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ で表わされる二スチル基。

〔0019〕アミドの芳香族基から誘導されるカルボン酸のアンモニアとのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、アニリド基のような-C<sub>6</sub>N<sub>5</sub>R基、Rで表わされるアミド基、あるいは、オルニルアミド基、アセチルアミド基、ベンソイルアミド基のような-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO基で表わされるアミド基、あるいは、メチル基、エチル基、カーボロビル基のような炭化水素基である。

【0020】また、一般式(1)において、X、Yはいずれかが水素原子の場合、水素原子以外の置換基は、 $\text{CH}=\text{CH}-$ 基と $\alpha$ -位または、 $\beta$ -位にあることが好ましく、共に水素原子以外の場合には、 $\alpha$ -位、及び $\beta$ -位にあることが好ましい。

【0.0.2】非線形光学効果を高らしめるためには、分子構造として、大きな双極子を有することが必要であり、この目的のために一般式は、シアノ基、カリオキシリ基を同一炭素原子上に存在させる。また、その分子分子極が相石に干渉しあうためには、共役系があることが望ましいが、共役長さが長くなると吸収極大が長波長側に伸び、又、射光波長、あるいは、第2高調波により損傷を生ずる恐れがある。このために、共役長は余り長くしてはならない。

〔9022〕一般式(1)で表わされるカルボニは、便そばてこの化合物を導くことができる。

【0024】3-( $\mu$ -チトキシフェニル)-2-ヒドロ  
ノブコベノン酸、3-( $\mu$ -エキシフェニル)-2-ヒ  
ドロノブコベノン酸、3-( $\mu$ -ブコビリオキシフェニ  
ル)-2-シアノブロベノン酸、3-( $\mu$ -ブチルオキ  
シフェニル)-2-シアノブロベノン酸、3-( $\mu$ -ペ  
ンチルオキシフェニル)-2-シアノブロベノン酸、3  
-( $\mu$ -カーボキシルオキシフェニル)-2-シアノブ  
ロベノン酸、3-( $\mu$ -デカルキシフェニル)-2-シア  
ノブロベノン酸、及びそれらの、m-, o-, p-置換導  
体。

〔0026〕3-( $\alpha$ -シアノフェニル)-2-シアノ  
プロペノン酸、3-( $\alpha$ -シアノフェニル)-2-シア  
ノプロペノン酸、3-( $\alpha$ -シアノフェニル)-2-シア  
ノブロペノン酸、3-( $p$ -エチルオキシフェニル)  
-2-シアノブロペノン酸、3-( $p$ -エチルオキシフ  
ェニル)-2-シアノブロペノン酸、3-( $p$ -ブロピ  
ルオキシフェニル)-2-シアノブロペノン酸、及びそ  
れらを、 $\alpha$ -2-脱羧酸性。

40 [0.027] 3-( $\gamma$ -アセチルオキシフェニル)-2-シアノプロパン酸、3-( $p$ -ブロビオニルオキシフェニル)-2-シアノプロパン酸、3-( $p$ -ブタノイルオキシフェニル)-2-シアノブロビン酸、及びそれらの、m-, c-構造異性体、3-( $p$ -エニトロフェニル)-2-シアノブロビン酸、3-( $m$ -エニトロフェニル)-2-シアノブロビン酸、3-( $c$ -エニトロフェニル)-2-シアノブロビン酸、3-( $p$ -ジメチルアミドフェニル)-2-シアノブロビン酸、3-( $p$ -ジエチルアミドフェニル)-2-シアノブロビン酸、3-( $p$ -ジブロビラミドフェニル)-2-

トシアノプロピルアミノ酸、2-(p-ジブチルアミドフェニル)-2-トシアノプロピノン酸、及びそれらの、m-, c-置換誘導体。

【0035】2-(p-メタセチルアミノフェニル)-2-トシアノプロピルアミノ酸、2-(p-ブロビドフェニルアミノフェニル)-2-トシアノプロピノン酸、及びそれらの、m-, c-置換誘導体。

【0029】3-(p-メチルフェニル)-2-トシアノプロピノン酸、3-(p-エチルフェニル)-2-トシアノブロビン酸、3-(p-ブロビルフェニル)-2-トシアノブロビン酸、3-(p-ブチルフェニル)-2-トシアノブロビン酸、3-(p-オキシカルボニルフェニル)-2-トシアノブロビン酸、3-(p-デカルボニルフェニル)-2-トシアノブロビン酸、及びそれらの、m-, c-置換誘導体；で表わされる置換フェニルの  
2-トシアノブロビン誘導体。

【0030】2-トシアノ-2-(p-メチルアミノ)フェニル-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-2-(p-ジメチルアミノ)フェニル-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-エチルアミノ)フェニル-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-ブロビルアミノ)フェニル-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-ジブチルアミノ)フェニル-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-モノメチルアミノ)フェニル-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-アミノフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、及びそれらの、m-, c-置換誘導体。

【0031】2-トシアノ-5-(p-メチルオキシフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-エチルオキシフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-ブロビルオキシフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-ブチルオキシフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、及びそれらの、m-, c-置換誘導体。

【0032】2-トシアノ-2-(p-メチルチオフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-エチルチオフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-ブロビルチオフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-ブチルチオフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、及びそれらの、m-, c-置換誘導体。

【0033】2-トシアノ-5-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-ブロビドカルボニルフェニル)-2, 4-ベンタジ

エン酸、2-トシアノ-2-(p-ジメチルアミドフェニル)、2-トシアノ-2-(p-ジブチルアミドフェニル)、及びそれらの、m-, c-置換誘導体。

【0035】2-トシアノ-2-(p-メタセチルアミドフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、及びそれらの、m-, c-置換誘導体。

【0036】2-トシアノ-5-(p-ジメチルアミドフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-ジブチルアミドフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-ジブチルアミドフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、及びそれらの、m-, c-置換誘導体。

【0037】2-トシアノ-5-(p-メチルアミドフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-ブロビルアミドフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-ジブチルアミドフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-モノメチルアミドフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、及びそれらの、m-, c-置換誘導体；で表わされる置換フェニルの  
2-トシアノブロビン誘導体。

【0037】2-トシアノ-5-(p-メチルアミノ)フェニル-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-ブロビルアミノ)フェニル-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-ジブチルアミノ)フェニル-2, 4-ベンタジエン酸、及びそれらの、m-, c-置換誘導体。

【0038】2-トシアノ-5-(p-メチルフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-エチルフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-ブロビルフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-モノメチルフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、2-トシアノ-5-(p-アミノフェニル)-2, 4-ベンタジエン酸、及びそれらの、m-, c-置換誘導体；で表わされる置換フェニルの  
2-トシアノ-2, 4-ベンタジエン酸誘導体。

【0039】2-トシアノ-7-(p-メチルアミノ)フェニル-2, 4, 6-ブタトリエン酸、2-トシアノ-7-(p-ジメチルアミノ)フェニル-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-トシアノ-7-(p-エチルアミノ)フェニル-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-トシアノ-7-(p-ブロビルアミノ)フェニル-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-トシアノ-7-(p-ブチルアミノ)フェニル-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-トシアノ-7-(p-ジブチルアミノ)フェニル-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-トシアノ-7-(p-モノメチルアミノ)フェニル-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-トシアノ-7-(p-モニエチルアミノ)フェニル-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-, c-置換誘導体。

【0040】2-トシアノ-7-(p-メチルオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-トシアノ-7-(p-エチリオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-トシアノ-7-(p-ブロビルオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-トシアノ-7-(p-ブチルオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-, c-置換誘導体。

【0041】2-トシアノ-7-(p-メチルチオフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-トシアノ-7-(p-エチルチオフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-トシアノ-7-(p-ブロビルチオフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-, c-置換誘導体。

【0042】2-トシアノ-7-(p-メチルカルボニルフェニル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-トシアノ-7-

—(p-ニトロチオフェニル)ー, 4-, ラー-ヘタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-ブロビレテオフェニル)-2, 4-, ラー-ヘブケトリニン酸、2-シアノー7-(p-ブチルチオフェニル)-2, 4-, ラー-ヘタリ-エニル酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0042】2-シアノー7-(p-アノニメニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-ブロビレテオキシカルボニルフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-ブチルチオフェニル)-2, 4-, ラー-ヘタリ-トリエニル酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0043】2-シアノー7-(p-アノニメニルボニ)フェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-ブロビレテオキシカルボニルフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-ブチルチオフェニル)-2, 4-, ラー-ヘタリ-トリエニル酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0044】2-シアノー7-(p-アセチルカロミドフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-ジプロピオニルオキシフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-ブタノイルオキシフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0045】2-シアノー7-(p-ジメチルアミドフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-ジプロピオニルアミドフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-ジエチルアミドフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-ジブロピオニルアミドフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-モノメチルアミドフェニル)-2, 4-, ラー-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-モニチルアミドフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0046】2-シアノー7-(p-ニトロフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体。

【0047】2-シアノー7-(p-メチルフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-エチルフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-ブロビレテオキシフェニル)-2, 4-, ラー-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノー7-(p-ブチルチオフェニル)-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；で表わされるフェニル置換-2, 4-, 6-ヘブタリ-エニル酸誘導体。

【0048】3-(2-インドリル)-2-シアノ-ブロビレテオキシン酸、3-(3-インドリル)-2-シアノ-ブロビレテオキシン酸、3-(モーカニコ-3-インドリル)-2-シアノ-ブロビレテオキシン酸、2-シアノ-5-(2-インドリ

ル)-2, 4-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノ-5-(2-インドリル)-2, 4-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノ-5-(2-クロロ-3-インドリル)-2, 4-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノ-7-(3-インドリル)-2, 4-, ラー-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノ-7-(3-クロー-3-インドリル)-2, 4-, ラー-ヘブタリ-エニル酸、2-シアノ-7-(3-クロー-3-インドリル)-2, 4-, ラー-ヘブタリ-エニル酸、等を好ましく挙げることができる。

【0049】本発明のコロイド状分散系は、少なくとも1種類が金コロイドであることが好ましい。該分散系の構成は、すべて金コロイドであつてもよいし、表面処理する有機物の種類に応じて、銀コロイド、銅コロイド、ポリマーラテックス、カゼインの中から適当に1種類、あるいは2種類以上を選んで組み合わせて用いることができる。

【0050】一般に、金コロイドは、超微粒子を分散系として得られる。その形態は、一般に、球状と考えられるが、本発明の遂行にあたっては、形態が大きくなることを防ぐことはなく、平均的な粒径が1ミクロン以下であればよい。好ましくは、5nmから400nmであればよい。銀コロイドも同様の形態であればよい。ポリマーラテックスとして知られる合成高分子材料は、ポリスチレン、スチレン-β-タジエン共重合体、ポリビニルトルエン、スチレン-β-ビニルベンゼン共重合架橋体、ビニルトルエン-1-ブチルステレン共重合体等を挙げることができる。これらの材料は、一般に球状に形成されていることが多い、以下に述べる本発明の目的から考えると、粒子相互の接触面積が大きくなる点で、利するところが大きい。カゼインは、主として、牛乳タンパクを主成分として多くの構成成分を含み、特定のものを記述することはできない。しかし、特定できないことが分散材料としての効果を損なうものではない。

【0051】これらのコロイドを、表面処理するに際しては、上記有機材料である一般式(1)で示されるカルボン酸、あるいは、フェニトロアニリン、メタノール、エタノール等のアルコール類、エチレンブリコール、ブロビレングリコール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラハイドロフラン、ジオキサン等の環状二テル類に溶解させ、コロイド分散液に接触、充分な振盪を与えることで行われる。さらなる別の方法としては、特に、ポリマーラテックスの微粒子分散系には、上記有機物を粉碎した微粉末を用いるスプレー-ドライ法により表面処理することも可能である。

【0052】一般に、コロイドの実効濃度は、安定性の観点から1.0wt%以下であることが多く、この点から上記有機物の量論比が過剰にならないように配慮する必要がある。

【0053】また、これらのコロイドは、安定性が良好

でないことが多い、このような表面処理、薄膜形成等の処理は、迅速に行なうことが望ましい。

【0054】金コロイドを、塗布してなる薄膜は、金面の光学的性を示し、反射／吸収を示す。又は、可視光波長よりも長波長側に、大きな吸收を有することが知られている。即ち、金コロイドから形成された薄膜は赤外波長光を吸収しこれを熱に変化させることが可能である。この吸収熱は、該コロイドを処理している対称中心を有する一般式(1)で示されるカルボン酸、および、p-ニトロアニリンからなる有機物層を溶融させ、この溶融された有機物の混合体が、冷却固化する際にして固溶体を形成し、この固溶体が対称中心の、固体構造となり、非線形光学効果のうち、第二高調波発生の現象を生起する。この溶融固化した状態で、読み取り光を照射すると、読み取り波長の半分の波長のSHGが発光し、これを読み取ることで、例えばピット状記録の有無を判断することができる。かかる本発明の特徴から、構成されるコロイドは必ずしもその表面の処理有機物が共に結合の形で強固に固定する必要はない。本発明によれば、通常の熱を駆動源にする光記録の方法のように、特別の波長に感応する感熱／感光色素を記録媒体系に別途添加する必要性がなく、かかる添加材料による実効記録媒体濃度の減少という感度低下の抑制の観点、あるいは、成分比の最適点を探索するという余分の作製プロセスを必要とせず、産業技術上の観点からも大きい進歩が期待できる。

【0055】基板材料としては、ガラス、ポリカーボネート、アモルファスポリオレフィン等、一般的の光記録材料の媒体に用いられるものであれば、なんら制限を受けることなく好適に用いられる。

【0056】記録手法としては、可視光の波長よりも長い波長の光を光源として用いているのであるから、このような赤外光のみならず、発熱体そのもの、例えば、サーマルヘッド等を用いることで、記録の書き込みを行うことも可能である。

#### 【0057】

【実施例1】p-ニトロアニリンの1wt%のメタノール溶液0.1mlを作製し、これを粒径が10μmの市販の非導電ゴールドコロイドの水溶液1.5mlに加えて、よく振盪する。同様に5-(4-ジメチルアミノ)フェニルペントジニン酸の1wt%のメタノール溶液0.1mlを作製し、同様に金コロイド溶液に加えてよ

く振盪する。このようにして得られた混合液に、混合液にテフロン基板を浸漬し、垂直に保持して過剰の溶液を取り除いた後、窒素気流下で乾燥し、次いで異なる金コロイド溶液に浸漬し、風乾処理を繰り返して、2種類の表面処理がされた並びに2層薄膜を得た。この記録層をX-Y-Z-Aのレーザの1.01μmの波長の光の焦点距離に設定し、記録層を移動させながらパルス状に光を照射した。次いで、焦点距離より記録面をはずして、記録面を動かしながらかつ出力を低くして同じ光源を連続的に照射したところ、前回のパルスで照射された場所から緑色の発光が観測された。

#### 【0058】

【実施例2】実施例1と同様にp-ニトロアニリンの金コロイド溶液を作製した。3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸の1wt%のメタノール溶液を、ダウ社製のダウユニフォームラテックスパーティクルスのポリスチレン製(粒径5μm)の5%分散液に加えてよく振盪し、カルボン酸のボリマーラテックスコロイド分散液を調製した。基板として、表面処理されたガラスを用いて、金コロイド、次いでボリマーラテックスコロイドに浸漬風乾処理してガラス板状の記録層を形成した。これを、実施例1と同様に赤外レーザ光を照射し、しかるのちに記録された場所を低い出力のレーザ光で読み取ったところ、緑色の発光が観測された。

#### 【0059】

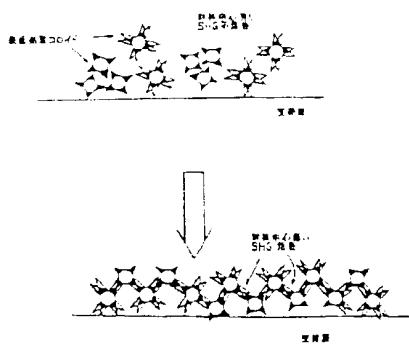
【実施例3】実施例1と同様にp-ニトロアニリンの金コロイド溶液を作製した。3-(3-インドレン)-2-シアノプロベノン酸と等量の5-フェニル-2-シアノベンタジニン酸を含む2wt%のメタノール溶液を作製し、上記p-ニトロアニリンを含む金コロイド溶液に少しずつよく攪拌しながら加えた。得られる金コロイド分散液を手早く、ポリカーボネートフィルムの上に流延し、余分の溶液をよくきりとった後、窒素気流下で乾燥し、記録層フィルムを得た。このフィルムに、実施例1と同様のレーザ光照射、読み取りを行ったところ、緑色発光の記録ビットの存在が確認された。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】コロイド粒子表面処理の概念と溶融による固溶体形成の概念を示す。

【図2】本発明の実施例における記録層の基本構造と記録原理を示す。

【図1】



【図2】

